



IP SERVICES


[Home](#) [IP Services](#) [PatentScope](#) [PatentScope](#)


Search result: 1 of 1

## (WO/1997/038333) OPTICAL COMPONENTS WITH A GRADED-INDEX STRUCTURE, AND METHOD OF MANUFACTURING SUCH COMPONENTS

<a href="#">Biblio. Data</a>	<a href="#">Description</a>	<a href="#">Claims</a>	<a href="#">National Phase</a>	<a href="#">Notices</a>	<a href="#">Documents</a>
------------------------------	-----------------------------	------------------------	--------------------------------	-------------------------	---------------------------

### Latest published bibliographic data

Publication No.: WO/1997/038333

Publication Date: 16.10.1997

International Application No. PCT/EP1997/001678

International Filing Date: 03.04.1997

Int. Class.<sup>8</sup>: G02B 1/04, G02B 3/00.

Applicant: INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEM. GMBH SCHMIDT, Helmut KRUG, Herbert OLIVEIRA, Peter, W. SEPEUR, Stefan.

Inventor: SCHMIDT, Helmut KRUG, Herbert OLIVEIRA, Peter, W. SEPEUR, Stefan.

Priority Data: 196 13 645.8 04.04.1996 DE

Title: (EN) OPTICAL COMPONENTS WITH A GRADED-INDEX STRUCTURE, AND METHOD OF MANUFACTURING SUCH COMPONENTS  
(FR) COMPOSANTS OPTIQUES A STRUCTURE A GRADIENT D'INDICE ET LEUR PROCEDE DE FABRICATION

Abstract: (EN) The invention concerns the manufacture of optical components with a material-distribution gradient due to nanometer-size particles embedded in a solid matrix. The components are manufactured by dispersing nanometer-size particles in a curable liquid matrix material, applying a potential difference to cause the particles to migrate in the matrix material to form a distribution gradient and subsequently curing the matrix material, retaining the distribution gradient. The method is suitable for use for instance in the manufacture of optical lenses with a refractive-index gradient.

(FR) L'invention concerne un procédé de fabrication de composants optiques au moyen d'un gradient de distribution de matière, généré par des particules nanométriques noyées dans une matrice solide, procédé selon lequel on fait migrer, dans une phase matricielle, des particules nanométriques dispersées dans la phase matricielle liquide durcissable, avec formation d'un gradient de distribution de matière due à une différence de potentiel, après quoi on durcit la phase matricielle, tout en maintenant le gradient de distribution de matière. Ce procédé est utilisé, par exemple, pour la production de lentilles optiques à gradients d'indice de réfraction.

Designated

States: CN, JP, TR, US, AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2000-508783

(P2000-508783A)

(43) 公表日 平成12年7月11日 (2000.7.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 2 B 1/04		G 0 2 B 1/04	
C 0 9 D 7/12		C 0 9 D 7/12	Z
G 0 2 B 3/00		G 0 2 B 3/00	B
G 0 3 H 1/02		G 0 3 H 1/02	
1/18		1/18	
		審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁)	

(21) 出願番号 特願平9-535827  
 (86) (22) 出願日 平成9年4月3日 (1997.4.3)  
 (85) 翻訳文提出日 平成10年10月2日 (1998.10.2)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP97/01678  
 (87) 国際公開番号 WO97/38333  
 (87) 国際公開日 平成9年10月16日 (1997.10.16)  
 (31) 優先権主張番号 19613645.8  
 (32) 優先日 平成8年4月4日 (1996.4.4)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)  
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CN, JP, TR, US

(71) 出願人 インステイトゥート フィア ノイエ マ  
 テリアーリエン ゲマインニュッツィゲ  
 ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクた  
 ハフトゥンク  
 ドイツ国 ディー—66123 ザールブリュ  
 ッケン イム シュタットヴァルト ゲボ  
 イデ 43アー  
 (72) 発明者 シュミット ヘルムート  
 ドイツ国 ディー—66130 ザールブリュ  
 ッケン—ギュディンゲン イム ケーニッ  
 ヒスフェルト 29  
 (74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外10名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 勾配構造を有する光学部品、および該部品の製造方法

## (57) 【要約】

本発明は、固体マトリックス中に埋込まれたナノメータ  
 ーサイズの粒子による物質分布勾配を有する光学部品の  
 作製に関する。該部品は、液状硬化性マトリックス物質  
 中にナノメーターサイズの粒子を分散させ、ポテンシヤ  
 ル差を適用して該粒子をマトリックス物質中を移動させ  
 て、分布勾配を形成し、その後で分布勾配を保持しなが  
 らマトリックス物質を硬化させる、ことにより作製され  
 る。該方法は、例えば、屈折率勾配を有する光学レンズ  
 の作製に好適である。

## 【特許請求の範囲】

1. 固体マトリックス中に埋込まれたナノスケール粒子によって生じる物質勾配が存在する、勾配構造を有する光学部品。
2. 液状硬化性マトリックス相中に分散されたナノスケール粒子を、ポテンシャル差に基づいてマトリックス相中を移動させ、物質勾配を形成させ、その後、物質勾配を保持しながらマトリックス相を硬化させる、請求項1に記載の光学部品を作製する方法。
3. ポテンシャル差が電場を適用することによって生じるものである、請求項2に記載の方法。
4. ポテンシャル差が、化学的ポテンシャル差であり、好ましくは濃度勾配によって生じるものである、請求項2に記載の方法。
5. ポテンシャル差が、異なる界面ポテンシャルに基づくものであり、好ましくは(より)親水性のマトリックス相中において疎水性表面基を有するナノスケール粒子によって生じるものである、請求項2に記載の方法。
6. ナノスケール粒子が50nm以下、好ましくは20nm以下の直径を有する、請求項2～5のいずれか1つに記載の方法。
7. ナノスケール粒子が酸化物、カルコゲナイド、ハ

ロゲン化物、炭化物、ヒ化物、アンチモン化物、窒化物、リン化物、リン酸塩、ケイ酸塩、チタン酸塩、ジルコン酸塩、スズ酸塩、アルミン酸塩および／または対応する混合酸化物を含む、請求項2～6のいずれか1つに記載の方法。

8. 液状マトリックス相が、重合可能な有機モノマーおよび／またはオリゴマーおよび／またはプレポリマーおよび／または下記一般式(I)または(II)の加水分解可能なシランおよび／またはそれから誘導される初期縮合物を含む、請求項2～7のいずれか1つに記載の方法：



[式中、基Xは、同一または異なって、加水分解性基または水酸基である]；



[式中、 $\text{R}^1$  は、非加水分解性基であり、 $\text{R}^2$  は、官能基を含む基であり、Xは、

上記と同様であり、aおよびbは、0、1、2または3の値を有し、(a+b)の合計は1、2または3の値を有する]。

9. 熱的および／または光化学的重合開始剤が液状マトリックス相に混和され、マトリックス相が熱的および／または光化学的に硬化される、請求項2～8のいずれか1つに記載の方法。

10. ナノスケール粒子がその中に分散された液状マトリックス相の調製のために、

(a)マトリックス形成成分を含む溶液にナノスケール粒子を分散し、その後、溶媒を除去する；または

(b)ナノスケール粒子の存在下にマトリックス相を生じさせる；または

(c)マトリックス相の存在下にナノスケール粒子を生じさせる、

のいずれかを行なう、請求項2～9のいずれか1つに記載の方法。

11. ナノスケール粒子がその中に分散された液状マトリックス相を透明な支持体に塗布し、物質勾配が形成された後にマトリックス相を熱的および／または光化学的に硬化させる、請求項2～10のいずれか1つに記載の方法。

12. ナノスケール粒子がその中に分散された液状マトリックス相を型に入れ、物質勾配が形成された後にマトリックス相を熱的および／または光化学的に硬化させる、請求項2～10のいずれか1つに記載の方法。

13. 物質勾配が、疎水性表面基を有するナノスケール粒子の(より)親水性のマトリックス相／空気界面への移動によってもたらされる、請求項11に記載の方法。

14. 屈折率の勾配を有する光学レンズを作製するために使用される、請求項2～13のいずれか1つに記載の方法。

15. 微小光学部品が、重合によってもたらされる濃度勾配を生み出すときに、微小構造化方法を使用することにより作製される、請求項2～13のいずれか1つに記載の方法。

16. 光学部品が、固体構造物、光伝導性光学層、または勾配層を設けられた

透明な支持体を含む、請求項2～15のいずれか1つに記載の方法。

**【発明の詳細な説明】**

勾配構造を有する光学部品、および該部品の製造方法

本発明は、勾配構造を有する光学部品、特にナノスケール(nanoscale)粒子によって生じる物質勾配を有する光学部品、及びそのような光学部品を作製する方法に関する。

懸濁液中の粒子の電気泳動的析出は、電場中で移動する粒子の能力および、それらの表面電荷の極性の作用として電極の1つに析出するようになる粒子の能力に基づく。この場合の拡散プロファイル(diffusion profile)は、就中、粒子のサイズおよび分布ならびに溶媒の粘度に依存する。

拡散プロセスが、後に硬化され得るマトリックス中で起こる場合、それぞれの拡散プロファイルを「凍結」させ、そのようにして勾配物質を作製することが可能である。

本発明によれば、非常に一般的な意味で、適切な粘度の(即ち、粒子の拡散を(適切に)可能にする粘度の)液状の、(好ましくは、熱的および/または光化学的に)硬化可能なマトリックス中の、特にナノスケール粒子のあらゆる種類のポテンシャル差によってもたらされる方向付

けられた拡散(移動)が、物質勾配構造を有する光学部品を作製するのに活用され得る。ナノスケール粒子の所望の拡散プロファイルが確立された後であれば、この拡散プロファイルは、マトリックス相を硬化することによって凍結される。

従って、本発明は、物質勾配(それは例えば、屈折力勾配をもたらし得る)が、固体マトリックス中に埋込まれたナノスケール粒子によって生じる、勾配構造を有する光学部品を提供する。

本発明はさらに、液状硬化性マトリックス相中に分散されたナノスケール粒子を該マトリックス相中を移動させるようにポテンシャル差を活用し、それによって物質勾配の形成をもたらし、その後でマトリックス相を物質勾配を保持しながら硬化させる、これらの光学部品の製造方法を提供する。

マトリックス中の粒子の方向付けられた移動(拡散)をもたらし駆動力は、例えば、電場(電気泳動でのような)、化学的(濃度)ポテンシャルまたは界面ポテンシ

ャルによって生み出され得る。

ポテンシャル差が電場によって生み出される場合、可能な手順は例えば、2つの電極(陽極および陰極)間で表面電荷を運ぶナノスケール粒子をその中に分散している

液状の硬化性マトリックス相を持ってきて、ナノスケール粒子をそれらの表面電荷とは反対の極性を有する電極の方向に移動させることである。ナノスケール粒子上の表面電荷は、例えば、ナノスケール粒子の表面上で基の

**解離(例えば、 $\text{COOH} \rightarrow \text{COO}^-$ 、金属-OH $\rightleftharpoons$ 金属-O $^-$ )を誘導す**

るpHとすることによって、生み出すことができる。このアプローチは、勿論、電場が適用されるとき、マトリックスの粘度が、ナノスケール粒子の顕著な拡散を可能にすることを意味する。所望の拡散プロファイルが確立された後、それは、マトリックスを硬化して、固体構造物を形成することによって、言わば、凍結され、それによって物質勾配構造を有する光学部品が作製可能となる。

化学的濃度ポテンシャルは、例えば、下記のようにして生み出され得る。炭素-炭素の多重結合、エポキシ環などを有する成分の局所的(例えば、熱的および/または光化学的に誘導される)重合の場合、この重合は、重合が起こる領域での官能基の枯渇をもたらす。(本明細書中で使用する用語「重合」は、付加重合のみでなく、重付加および重縮合反応を含むものである。)これは、化学的ポテンシャル差を補うために、重合が起こった(加熱された又は照明された)領域への、まだ未反応の官能基を有する成分の拡散をもたらす。感光性ポリマーの場合、この

効果は、コルバーン-ヘインズ効果(Colburn-Haines effect)として知られる。加熱された又は照明された領域では、後に重合を伴うこの方向付けられた拡散は、密度の増加、従って屈折力の増加をもたらす。しかしながら、有機モノマーの場合、もたらされる密度の小さな変化はモル屈折に僅かに寄与するのみなので、この変化は小さい。しかしながら、これは、その表面が重合可能な反応性基を含む

ナノスケール粒子には適用されない。この場合、屈折力勾配は、ナノスケール粒子の拡散による化学的ポテンシャルによって顕著に増加され得、拡散の後に、マトリックス相が硬化される場合、即ち、例えば、全システムが熱的および／または光化学的に生じる重合に供される場合には、勾配物質を得ることは可能である。この場合、拡散されたナノスケール粒子を予め(重合により)固定化することによって物質勾配は保持される。本発明方法のこの実施態様の重要な前提条件も、勿論、液状マトリックス相が、その表面に反応性(重合可能な)基を含むナノスケール粒子の適切な拡散を可能にすること；換言すれば、マトリックス相の粘度が過度に高くはないことである。

物質勾配を形成するのに適切な粘度のマトリックス相中において、適切な基で(表面上が)変性されたナノスケ

ール粒子の拡散をもたらすポテンシャル差を生み出すための更なる選択は、ナノスケール粒子の表面と液状マトリックス相との間の非相溶性を利用することである。ナノスケール粒子が、例えば、それらの表面上にフッ素化(アルキル)基のような親水性基を有し、マトリックス相が親水性またはより小さい疎水性を有する場合、その中に疎水性ナノスケール粒子を拡散させた液状親水性マトリックス相の支持体への塗布は、系のエネルギーを最小にする相の表面への疎水性粒子の移動を引き起こす。一般に、この相は、空気との界面であり、その結果、疎水性または疎水性的にコートされた粒子は、コーティングの表面に蓄積し、支持体との界面ではあまり濃縮されず；コーティングが硬化された後、これは層と支持体との間の優れた接着、および清浄化し易く低エネルギーの表面の両方を生み出す。

支持体に塗布する前であっても、(親水性)マトリックス相と疎水性ナノスケール粒子の分離を妨げるためには、本発明方法のこの実施態様の場合、可能な手順は例えば、マトリックス相に相溶化剤(compatibilizer)を加えることであり、これは組成物が支持体に塗布された後に、(例えば、蒸発により)除去されるか、或いは該組成物が硬化するとともにマトリックス相に安定に組み込まれる。

以下において、本発明方法に使用され得る材料について、より詳細に説明する



。

本発明方法で使用され得るナノスケール粒子は、好ましくは、100nm以下、特に50nm以下、特に好ましくは20nm以下の直径を有する。下限値に関する限り、特に限定はないが、この下限値は、実用的理由から一般に、0.5nm、特に1nmおよびより頻繁には2nmである。

ナノスケール粒子は、例えば、ZnO、CdO、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cu<sub>2</sub>O、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub>またはWO<sub>3</sub>のような酸化物；カルコゲナイド、例えばCdS、ZnS、PbSまたはAg<sub>2</sub>Sのようなスルフィド；GaSe、CdSeまたはZnSeのようなセレン化物；およびZnTeまたはCdTeのようなテルル化物等；AgCl、AgBr、AgI、CuCl、CuBr、CdI<sub>2</sub>またはPbI<sub>2</sub>のようなハロゲン化物；CdC<sub>2</sub>またはSiCのような炭化物；AlAs、GaAsまたはGeAsのようなヒ化物；InSbのようなアンチモン化物；BN、AlN、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>またはTi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>のような窒化物；GaP、InP、Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>またはCd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>のようなリン化物；リン酸塩；ケイ酸塩；ジルコン酸塩；アルミン酸塩；スズ酸塩および対応する混合酸化物、例えば、BaTiO<sub>3</sub>またはPbTiO<sub>3</sub>のようなペロブスカイト構造を有するもの、等を含む。

これらのナノスケール粒子は、慣用されている手段に

よって、例えば、火炎熱分解(flame pyrolysis)、プラズマ法、コロイド技術、ゾルーゲル法、制御された核形成および生長方法、MOCVD法およびエマルション法によって調製され得る。これらの方法は、文献に詳細に記載されている。適当な官能基(例えば、重合性または疎水性基)を有するナノスケール粒子の表面の可能な変性も、文献から公知である。

ナノスケール粒子はまた、例えば、ゾルーゲル法を用いて、液状マトリックス相(またはその一部)の存在下にin situで調製され得る。

ナノスケール粒子および硬化したマトリックス相を含む完成した物質勾配複合体におけるナノスケール粒子の割合は、一般に、0.5~80重量%、より一般的には1~50重量%、および好ましくは、5~30重量%の範囲である。

ナノスケール粒子を分散させる液状マトリックス相は、原則として、オリジナルな状態ではナノスケール粒子の拡散に好適な粘度をもたらし、所望の拡散プロ

フィールが確立された後に、この拡散プロフィールを保持する固体状態に転換できる任意の所望の成分を含むことができる。好ましくは、マトリックス相は、熱的および／または光化学的に硬化される。

従って、マトリックス相は好ましくは、重合可能な有

機モノマー、オリゴマーおよび／またはプレポリマーおよび／または加水分解により重縮合でき、有機的に変性できる無機化合物を含む。この点に関して、用語「重合可能な」は、(フリーラジカルまたはイオン性)付加重合によってポリマーに転換され得る成分のみでなく、重付加または重縮合反応によってポリマーを生じるものも包含することが意図される。

硬化されるマトリックス相中のポリマーは、任意の所望の公知のプラスチックを含み得、例としてはポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリ塩化ビニル等のポリビニル化合物、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニルおよび対応するコポリマー、例えば、ポリ(エチレン-酢酸ビニル)、ポリエステル、例としてはポリエチレンテレフタレートまたはポリジアリルフタレート等、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリエーテル、例えば、ポオキシメチレン、ポリエチレンオキシドおよびポリフェニレンオキシド等、ポリエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエポキシド、フルオロポリマー、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、およびオルガノポリシロキサン等である。関連するポリマーは、好ましく

は、透明である。従って、上記の有機モノマー、オリゴマーまたはプレポリマーの場合、好ましいのは、不飽和基を含み、熱的または光化学的に生じる付加重合により又は(必要に応じて酸または塩基で触媒される)重縮合もしくは重付加により、上述のポリマーの1種を形成する、重合可能なモノマー、オリゴマーまたはプレポリマーである。

純粋な有機(ポリマー)マトリックスを生じる重合可能なモノマーの具体例は、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、スチ

レンおよびその誘導体、アルケン(例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、イソブテン)、ハロゲン化アルケン(例えば、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、塩化ビニル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、塩化ビニリデン)、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、ビニルカルバゾールおよびこれらの混合モノマーである。多不飽和モノマーも存在することができ、例としてはブタジエンおよびポリオール(例えば、ジオール)の(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。

しかしながら、上記の(純粋な)有機マトリックス材料に加えて又はその代わりに、マトリックス相はまた、無機成分または有機的変性された無機成分を含み得る。こ

の点に関しては、Si、Al、B、Pb、Sn、Ti、Zr、VおよびZnの加水分解により重縮合可能な化合物、特に、Si、Al、TiおよびZrの化合物、或いはその混合物を挙げることができる。特に好ましい(必要に応じて有機的変性された)無機の、(少なくとも)加水分解により重縮合できる出発化合物は、Siの化合物であり、特に下記一般式(I)および(II)を有する化合物、並びに対応する初期縮合物である：



[式中、基Xは、同一または異なって、加水分解性基または水酸基である]；



[式中、 $\text{R}^1$ は、非加水分解性基であり、 $\text{R}^2$ は、官能基を含む基であり、Xは、上記と同様であり、aおよびbは、0、1、2または3の値を有し、(a+b)の合計は1、2または3の値を有する]。

上記式において、加水分解性基Xは、例えば、水素またはハロゲン(F、Cl、BrまたはI)、アルコキシ(好ましくは、 $\text{C}_{1-6}$ -アルコキシ、例えば、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、i-プロポキシおよびブトキシ)、アリールオキシ(好ましくは、 $\text{C}_{6-10}$ -アリールオキシ、例えば、フェノキシ)、アシルオキシ(好ましくは、 $\text{C}_{1-6}$ -アシルオキシ、例

えば、アセトキシまたはプロピオニルオキシ)、アルキルカルボニル(好ましくは

、 $C_{2-7}$  -アルキルカルボニル、例えば、アセチル)、アミノ、アルキル基に好ましくは1~12個、特に1~6個の炭素原子を有するモノアルキルアミノまたはジアルキルアミノである。

非加水分解性基 $R^1$ は、例えば、アルキル(好ましくは、 $C_{1-6}$  -アルキル、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘキシルまたはシクロヘキシル)、アルケニル(好ましくは、 $C_{2-6}$  -アルケニル、例えば、ビニル、1-プロペニル、2-プロペニルおよびブテニル)、アルキニル(好ましくは、 $C_{2-6}$  -アルキニル、例えば、アセチレニルおよびプロパルギル)、およびアリール(好ましくは、 $C_{6-10}$  -アリール、例えば、フェニルおよびナフチル)である。

これらの基 $R^1$ およびXは、所望ならば、1個以上の慣用されている置換基、例えば、ハロゲンまたはアルコキシを含み得る。

基 $R^2$ の官能基の具体例は、エポキシ、ヒドロキシル、エーテル、アミノ、モノアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アミド、カルボキシル、メルカプト、チオエーテル、ビニル、アクリルオキシ、メタクリルオキシ、シアノ、ハロ、アルデヒド、アルキルカルボニル、スルホン

酸およびリン酸基である。これらの官能基は、好ましくは、アルキレン、アルケニレンまたはアリーレン橋状基によってケイ素原子に結合し、これらの基は、酸素または硫黄原子により又は-NH基により遮られていても良い。これらの橋状基は、例えば、上記のアルキル、アルケニルまたはアリール基から誘導される。基 $R^2$ の橋状基は、好ましくは1~18個、特に1~8個の炭素原子を含む。

一般式(II)において、aは好ましくは、0、1または2であり、bは好ましくは、1または2であり、(a+b)の合計は好ましくは、1または2である。

一般式(I)の特に好ましい加水分解性シランは、テトラアルコキシシラン、例えば、テトラエトキシシラン(TEOS)およびテトラメトキシシランである。一般式(II)の特に好ましいオルガノシランは、エポキシシラン、例えば、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン(GPTS)、および反応性の重合性二重結合を有するシラン、例えば、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランである。

これらの示されたシラン、およびそれらの官能基は、例えば、(加水分解性重縮合の後に)上記の加水分解性有機モノマー、オリゴマーおよび／またはプレポリマーとの重付加反応または付加重合反応に使用されるそれらの能力、および／またはナノスケール粒子の表面

上で反応性基と反応してナノスケール粒子の固定化に寄与する能力(それらと結合して、例えば網状になる)により、好ましい。

上記の化合物の加水分解および重縮合は、慣用されている様式で、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$  または $\text{NH}_3$  のような酸性または塩基性縮合触媒の非存在下または存在下に行われる。例えば、加水分解および重縮合は、ゾル-ゲル法の(広く知られた)条件下で起こり得る。

ナノスケール粒子がその中に分散された液状マトリックス相の調製のために、好ましい手順は、

(a)マトリックス形成成分を含む溶液に(既に調製された)ナノスケール粒子を分散し、その後で溶媒を除去する；または

(b)ナノスケール粒子の存在下にマトリックス相を生じさせる；または

(c)マトリックス相の存在下にナノスケール粒子を生じさせる、

のいずれかである。

上記選択肢(a)は、マトリックス形成成分が、それらの凝集状態または流動特性(例えば、それらが粘性であるという事実)により、ナノスケール粒子の満足ゆく分散を可能にしない重合性有機モノマー、オリゴマーまたはプレ

ポリマーであるとき、特に有利である。

上記選択肢(b)は、マトリックス相が、例えば一般式(I)および／または(II)の上記シラン化合物の初期縮合物であるとき、又は重合可能な有機モノマーのポリマーであるとき特に重要であり、他方で、選択肢(c)は、例えばマトリックス相およびナノスケール粒子の両方がゾル-ゲル法によって調製されるとき(例えば、下記に示す実施例を参照)、有利であり得る。

熱的および／または光化学的に重合可能または重縮合可能な化合物または官能

基が、マトリックス相の硬化に関与することが意図される場合は特に、ナノスケール粒子がその中に分散される液状マトリックス相は、好ましくは、不飽和化合物または官能基の熱的および／または光化学的な重合および硬化を誘導し得る少なくとも1種の重合開始剤を含む。使用できる光開始剤は例えば、市販されている開始剤である。これらの例は、Ciba-Geigy

から得られる、Irgacure® 184(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン)、Irgacure® 500(1-ヒドロキシシク

ロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン)、およびIrgacure® タイプの他の光重合開始剤；Darocur® 1173、

1116、1398、1174および1020(Merckから得られる)、ベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキ

サントン、2-イソプロピルチオキサントン、ベンゾイン、4,4'-ジメトキシベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1,1,1-トリクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノンおよびジベンゾスベロンである。

適当な熱開始剤は、ジアシルペルオキシド、ペルオキシジカーボネート、アルキルペルエステル、ジアルキルペルオキシド、ペルケタール、ケトンペルオキシドおよびアルキルヒドロペルオキシドの形態の有機過酸化物を含む。この種の熱開始剤の具体例は、ジベンジルペルオキシド、過安息香酸tert-ブチルおよびアゾビスイソブチロニトリルである。

重縮合を引き起こす重合触媒は、アニオン重縮合に関しては例えば、ブレンステッド酸および塩基、例えば、鉱酸または第三級アミンであり、カチオン重縮合に関してはルイス酸、例えば、金属アルコラート(例えば、エポキシシランの場合はアルミニウムアルコラート)である。

エポキシド基の関与がある場合は(例えば、マトリックス相の硬化において)、例えば、N-アルキルイミダゾールのような開環触媒を加えることが特に有利であ

る。

重合開始剤は、通常、分散液に基づいて0.1～5重量%、好ましくは0.5～3重量%の量で使用する。

さらに、分散液は、光学系に慣例的である他の添加剤を含み得、その例は、染料、ホトクロミックおよびサーモクロミック物質である。

光学部品を作製するためには、上述のような分散液を、例えば、適切な支持体に塗布し又は型に入れ、その後に、ナノスケール粒子の方向付けられた拡散をマトリックス相で生じさせ、続いて、物質勾配を保持しながらマトリックス相を硬化させれば良い。コーティングのために選択される支持体は、好ましくは、光学的用途に好適なものであり、例としてはガラス、セラミック、シリコン、金属、半導体材料または(好ましくは、透明な)プラスチックである。

それらは、慣例的方法により、例えば、浸漬、流し塗り(flooding)、ナイフコーティング、フローコーティング、スピンコーティング、スプレーコーティングまたはブラッシングによって、コートされ得る。好ましいコート厚(硬化状態で)は、0.2～30  $\mu\text{m}$ である。

ポテンシャル差によってもたらされるナノスケール粒子の拡散プロフィールを確立した後、支持体に塗布されたコーティングは、使用される重合開始剤の性質およびマトリックス相のために使用される成分の性質に応じて、熱的に及び／又は照射(例えば、UVエミッター、レーザー

などを用いて)によって硬化される。不飽和基の重合の場合の硬化条件(温度、UV波長など)は、重合開始剤の分解条件に依存する。熱硬化は、通常は、150℃以下の温度で起こる。無機成分のみがマトリックス相の硬化に関連する場合、加水分解性重縮合は、より高い温度(例えば、500℃まで)でも行われ得る。

成形体の作製の場合、例えば、分散液を、適切な型に注入し、その後、支持体のコーティングに関する上述の工程と同様の工程を行えば良い。

もし、例えば、その表面が清浄にし易いコーティングが所望される場合、本発明による可能な手順の例は、表面上に疎水性基(例えば、フルオロアルキル基)を

有するナノスケール粒子を使用し、これらの粒子を親水性マトリックス(例えば、上記のシランに基づく初期縮合体)中に分散させることである。得られた分散液が支持体に塗布された(および任意の相溶化剤が除去された)後、疎水性粒子は空気との界面に移動し、その結果、疎水性基を有するナノスケール粒子は、この界面に蓄積し、こうして清浄にし易い低エネルギー表面がもたらされる。この結果は同時に、コーティングと支持体との間の界面に全く、或いは、実質的に全く疎水性基が残らず、よって、支持体とコーティングとの間の優れた接着を生み出す。

非常に一般的な意味で、本発明の光学部品(光学エレメント)は、好ましくは、固体構造物、光伝導性の光学層、または勾配層を設けられた透明な支持体である。

本発明の方法は、物質勾配が望まれる全ての光学部品の作製のために；例えば、屈折率に勾配を有する光学レンズに特に好適である。或いは、それは例えば、構造化された光学部品を作製するのに使用され得る。後者の場合、可能な手順は、例えば、マスクを介する照射の援助により又は干渉現象により、局所的な光重合を行なって上述のような濃度ポテンシャルをもたらすことであり、この場合には、重合可能な基を表面上に有するナノスケール粒子は、重合によってそれらが固定される照射領域に移動する。照射領域での蓄積および固定化が起こった後、全マトリックス相は、例えば、同様に、光重合によって硬化させることができる。

レーザーが光源として使用されるとき、ホログラフィック技術によって周期的グリッド構造およびフレネル(Fresnel)構造の両方を作製することが可能である。干渉によって生じる強度プロファイルは、重合シンク(polymerization sink)として働く。

以下に示す実施例は、本発明をさらに示すものである。

#### 実施例 1

1 モルの3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランを、1.5モルの二重



に蒸留された水(0.1モルのHClを含む)で5分間加水分解して、初期縮合体を作製する。別に、0.1モルのジルコニウムテトラプロピレートを、0.1モルのメタクリル酸とともに混合し、この混合物を室温で15分間攪拌し、ナノスケール粒子を作製するために上記の加水分解物に加え、その後、得られた混合物をさらに4時間攪拌する。この後、0.15モルの二重に蒸留された水を加え、攪拌を室温で12時間続ける。その後、1モルのテトラエチレングリコールジメタクリレートを加え、存在する二重結合当り0.4モル%の光開始剤を加える。光開始剤の選択は、使用される照射源の波長によって決定される。

溶媒を含まないゾルを、陽極として機能する金属製円筒容器(白金、直径10mm)内に入れる。さらに、陰極として機能する直径50 $\mu$ mの金製ワイヤーを円筒の中心に設置する。110ボルトの直流電圧を印加し、UVランプ(2.2W/cm<sup>2</sup>)で円筒の前面を通して、系を照射する。重合が起こると、系の粘度が増加する。36時間後、円筒から金製ワイヤーをゆっくり引き出して除去する。この時点で、光源のスイッチを切る。約10分後、系に起こる混乱が安定

化し、照射を続けると、確立された酸化ジルコニウム濃度プロファイルが、進行する系の重合によって凍結される。

縞のない円柱状単一体が、得られる。摩砕および研磨作業により、光学的効果を有する勾配レンズを任意の所望の厚さで作製することが可能である。楕円偏向測定(ellipsometry)を使用して、レンズ縁とレンズ中心との間の屈折力の上昇0.07(500nmで)を測定する。

## 実施例 2

実施例1で調製されたコーティング材料を、テトラエチレングリコールジメタクリレートを含まずに使用する。層作製のために、直径10 $\mu$ mのガラスファイバーを、2つのガラス製支持体間のスペーサーとして使用する。コーティング材料を、ガラス製支持体間に毛管力によって導く。

得られたサンドイッチ構造の片側を、スロット幅20 $\mu$ mの透明領域を有するマスクでカバーする。ガラス製プレート間の材料を、マスクの透明領域中で、UVランプを用いて10分間照射する。屈折力プロファイルが形成され、直径10 $\mu$ mの円

柱レンズが得られる。マスクを除去しガラス製支持体間のフィルムをUV光で完全に硬化させること

によって、屈折力プロファイルを固定させる。500nmで、屈折力の最大上昇0.01が測定される。

### 実施例 3

マスクを介して照射することなく実施例2を繰り返し、その代わり、干渉効果により、2つの波のホログラフィックな混合による周期的強度変調を生じさせる。ガラス製支持体間の材料は、これらの強度変調を持って照射される。強度変調と同じ周期性を有するグリッド構造が形成される。実験で使用する書き込みビーム(writing beam)の1つを遮断し、残りのビームを後重合に用いて、屈折力プロファイルを凍結する。この方法では、屈折効率75%を有するボリュームホログラム(volume hologram)が得られる。

### 実施例 4

以下に、フッ素化された側鎖を有するシランでナノ粒子をコートし、この変性されたナノ粉末を親水性マトリックスに混入することによる、勾配物質の作製について記載する。系の全エネルギーを最小にするために、粒子の表面への拡散がある。拡散は、硬化された層の接触角を測定することによって検出される。

(a)変性粉末の調製：

5 gの Disperal® (約 15 nmの一次粒径を有するベーマイ

トのナノ粉末)を、100mlのトルエン中で攪拌する。超音波ディスプレイグレーターを用いて3分間砕解した後、様々な量(望まれる被覆の程度に応じて)の1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロオクチルトリエトキシシラン(FTS)を、室温で攪拌しながら加える。

対応する変性剤の量は、ベーマイト粒子表面上の計算された最大可能な水酸基密度に依存し、それ自身、計算し得る。BET吸着等温線を測定して、実験的に求められた、使用される粉末の比表面積を知ることにより、式から表面OH基の数を

ほぼ決定することが可能である。この計算は、OH基当り $18\text{\AA}^2$ のスペース必要量(space requirement)を仮定している。

$$\text{表面OH基の数} [1/\text{g}] = \frac{\text{酸化物表面積} [\text{m}^2/\text{g}]}{1 \text{ 個のOH基のスペース必要量} [\text{m}^2]}$$

得られる数値をアボガドロ定数 $N_A$ によって割ると、変性剤の使用すべき化学量論(st)量がモルで与えられる。変性に使用される変性剤(FTS)の量を、下記の表に要約する：

使用される FTSの量	[モル/5gのA100H]	[g/5gのA100H]
0,25 st	$2,006 \cdot 10^{-3}$	1,023
0,50 st	$4,013 \cdot 10^{-3}$	2,048

続いて、反応混合物を、還流冷却器によって攪拌しながら、10分間に亘って100℃に加熱し、この温度で5時間維持する。溶媒を除去するために、これをロータリーエバポレーター(60℃, 30ミリバール)で留去する。粉末を、50mlのトルエンで2回洗浄し、乾燥キャビネット中で10時間130℃で乾燥する。

(b)ゾルの調製：3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン(GPTS)、ビスフェノールA(BPA)および1-メチルイミダゾール(MI)を含むモデル系のゾルの合成

9.46g(0.04モル)のGPTSを、2.16gの0.1N HClとともに1時間攪拌する。各変性粉末0.5gを、清浄な初期縮合体に加え、超音波ディスプレイグレーターを用いて2分間、砕解を行なう。2時間攪拌した後、3.6g( $16 \cdot 10^{-3}$ モル)のBPAを加え、混合物を10gのブチレングリコールで希釈する。1時間攪拌し、その間BPAを完全に溶解した後、0.16g( $2 \cdot 10^{-3}$ モル)の1-メチルイミダゾール(MI)を開始剤として加えると、コーティングが30分間起こる。

(c)コーティングの作製：

使用される支持体は、顕微鏡用スライド(MS)である。浸漬機を用いて、MSの両側を浸漬コートする。この浸漬機はゾルから支持体を所定の速度で取り出すもの

である。

予熱したオーブン中で130℃の温度でコートを熱的に硬化する。1時間後、硬化されたコートを取り出し、空气中で放置して室温に冷却する。

(d)特性決定：

作製されたコーティングの全てについて、クロスハッチテスト(CT) (0-1)およびテープテスト(0-1)により、接着性を評価する。

(十分に透明な)コートのスクライブ硬度(scribe hardness)は、コート厚(5-10  $\mu\text{m}$ )に応じて1-3gピッカース硬度であった。

下記の表は、フルオロシラン(FTS)の濃度の関数として、測定された接触角の概要を示す。

A100H粉末のFTS量	粒子のH <sub>2</sub> Oに対する接触角[°]
なし	68
0,25 st	90
0,5 st	95

0.25stのFTS-変性粉末を混入することによって、硬化されたコートの接触角は68° から90° に増加し、0.5stのFTS-変性粉末では95° まで更に増加することが可能であることが、接触角から判る。これらの数値は、コートの表面でフッ素化側鎖の蓄積を明示する。

#### 実施例 5

この実施例では、GPTS/BPA/MI/A100H系での、FTSによるナノ粒子のin situコーティングによる、勾配物質の調製について記載する。FTSの粒子表面への結合は、この場合、フッ素化物成分の親水性表面での吸着および整列の際に、系のエネルギーの最小化によって起こる。これは、A100H粒子における高いOH基密度によってもたらされる。

(a)異なるFTS濃度を有するGPTS/BPA/MI/A100Hゾルの調製

1.62gの0.1N HClを、4.73g(0.02モル)のGPTSに加え、

混合物を30分間攪拌する。0.58gのDisperal® Sol P3(ベ

ーマイトのナノ粉末、約10nmの一次粒径)を、固体として加え、混合物を10時間攪拌する。低い半透明性を有する懸濁液を、2分間砕解させ、続いて、FTSを0.1～7モル%の濃度で加える。使用されるGPTSに基づく、加えられるFTSの量を、下記の表に示す：

使用されるFTS量 [モル%]	使用されるFTS量[ g ]
0, 1	0, 005
0, 25	0, 013
0, 5	0, 025
0, 75	0, 038
1	0, 051
2	0, 102
3	0, 153
4	0, 204
5	0, 255
6	0, 306
7	0, 357

0.08g( $1 \cdot 10^{-3}$  モル)の1-メチルイミダゾールを開始剤としてそれぞれのゾルに加え、更なる処理が30分以内に行なわれる。

(b) コーティングの作製：

コーティングおよび熱的硬化は、実施例4に記載されるように行なわれる。

(c) 特性決定：

特性決定は、実施例4に記載されたように行なわれる。

(完全に透明な) コートのスクライプ硬度は、コート厚(5-10  $\mu$ m)に応じて1-3g ビッカース硬度であった。

1モル%のFTS濃度まで、接触角は、FTSの添加とともに

殆ど直線的に増加する。その後、表面は、フッ素化側鎖で飽和されるようになり始める。7モル%では、水との接触角が $115^{\circ}$ となる。

H<sub>2</sub>Oに対する接触角の劇的な増加は、in situ結合の場合にも明らかであり、優れた湿潤特性および接着特性があり、それはコートにおけるフッ素勾配を示している。コート全体を通じて等しい分布の場合、湿潤および接着についての厳しい問題が予想されるに違いない。この場合には、FTSが支持体の表面のみで有用な吸着表面を有していたからであり、これは、A100Hとの比較研究において証明された。

表面エネルギーを計算するために、測角器を使用して、コートされたMS上でグリセロール、1-オクタノール、ヘキサデカンおよび水に対する接触角を検出し、異なるフルオロシラン量での表面エネルギーを、Wuの評価技術に従って求めた。数値をグラフの形にプロットすることにより、FTS量の増加とともに、表面エネルギーの $42\text{mJ/m}^2$  (0モル%)から $19\text{mJ/m}^2$  (17モル%)への減少を見ることができる。これはフッ素化側鎖による表面の飽和を示してい

る。従って、Teflon® (約 $23\text{mJ/m}^2$ )のものと類似する表面

特性は、さらに低いフッ素量で達成される。

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】1998年2月18日(1998. 2. 18)

【補正内容】

請求の範囲

1. 固体マトリックス中に埋込まれたナノスケール粒子の濃度勾配が存在する、勾配構造を有する光学部品。
2. 液状硬化性マトリックス相中に分散されたナノスケール粒子を、ポテンシャル差に基づいてマトリックス相中を移動させ、該粒子の濃度勾配を形成させ、その後、濃度勾配を保持しながらマトリックス相を硬化させる、請求項1に記載の光学部品を作製する方法。
3. ポテンシャル差が電場を適用することによって生じるものである、請求項2に記載の方法。
4. ポテンシャル差が、化学的ポテンシャル差であり、好ましくは濃度勾配によって生じるものである、請求項2に記載の方法。
5. ポテンシャル差が、異なる界面ポテンシャルに基づくものであり、好ましくは(より)親水性のマトリックス相中において疎水性表面基を有するナノスケール粒子によって生じるものである、請求項2に記載の方法。
6. ナノスケール粒子が50nm以下、好ましくは20nm以下の直径を有する、請求項2～5のいずれか1つに記載の方法。
7. ナノスケール粒子が酸化物、カルコゲナイド、ハロゲン化物、炭化物、ヒ化物、アンチモン化物、窒化物、

リン化物、リン酸塩、ケイ酸塩、チタン酸塩、ジルコン酸塩、スズ酸塩、アルミン酸塩および／または対応する混合酸化物を含む、請求項2～6のいずれか1つに記載の方法。

(c)マトリックス相の存在下にナノスケール粒子を生じさせる、

のいずれかを行なう、請求項2～9のいずれか1つに記載の方法。

11. ナノスケール粒子がその中に分散された液状マトリックス相を透明な支

持体に塗布し、該粒子の濃度勾配が形成された後にマトリックス相を熱的および／または光化学的に硬化させる、請求項2～10のいずれか1つに記載の方法。

12. ナノスケール粒子がその中に分散された液状マトリックス相を型に入れ、該粒子の濃度勾配が形成された後にマトリックス相を熱的および／または光化学的に硬化させる、請求項2～10のいずれか1つに記載の方法。

13. 物質勾配が、疎水性表面基を有するナノスケール粒子の(より)親水性のマトリックス相／空気界面への移動によってもたらされる、請求項11に記載の方法。

14. 屈折率の勾配を有する光学レンズを作製するために使用される、請求項2～13のいずれか1つに記載の方法。

15. 微小光学部品が、重合によってもたらされる濃度勾配を生み出すときに、微小構造化方法を使用するこ

とにより作製される、請求項2～13のいずれか1つに記載の方法。

16. 光学部品が、固体構造物、光伝導性光学層、または勾配層を設けられた透明な支持体を含む、請求項2～15のいずれか1つに記載の方法。



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 97/01678	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 G02B1/04 G02B1/00 G02F1/35	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 G02B G02F	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages
A	WO 93 07179 A (INST NEUE MATERIALIEN GEMEINNU) 15 April 1993 see claims 1-11 see page 12, line 33 - page 13, line 1 ---
A	WO 93 06508 A (INST NEUE MATERIALIEN GEMEINNU) 1 April 1993 see claims 1-9 ---
A	WO 96 00969 A (BOSCH GMBH ROBERT ;GRUENWALD WERNER (DE); HAUG RALF (DE); BURKHART) 11 January 1996 see claims 1-16 see page 3, paragraph 1 - page 4, paragraph 2 --- - / - -
Further documents are listed in the continuation of box C.	
Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search  6 August 1997	Date of mailing of the international search report  15.09.97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Depijper, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No  
PCT/EP 97/01678

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 414 001 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 27 February 1991 see claim 1 -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 97/01678

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9307179 A	15-04-93	DE 4133621 A	22-04-93
		DE 59207816 D	13-02-97
		EP 0607213 A	27-07-94
		JP 7502055 T	02-03-95
		US 5470910 A	28-11-95
-----			
WO 9306508 A	01-04-93	DE 4130550 A	18-03-93
		EP 0603274 A	29-06-94
		JP 7502128 T	02-03-95
-----			
WO 9600969 A	11-01-96	DE 19517062 A	25-01-96
		EP 0767964 A	16-04-97
-----			
EP 0414001 A	27-02-91	DE 3925462 A	07-02-91
		JP 3065518 A	20-03-91
		US 5360834 A	01-11-94
-----			

---

フロントページの続き

- (72)発明者 クルーク ヘルベルト  
ドイツ国 ディー—66346 ピュットリン  
ゲン バイム ヘルツェルネン ステーク  
1
- (72)発明者 オリベイラ ペーター ヴェー.  
ドイツ国 ディー—66111 ザールブリュ  
ッケン ビスマルクシュトラッセ 8
- (72)発明者 ズペウル ステファン  
ドイツ国 ディー—66787 ヴァドガッセ  
ン ツール ラムベルシュトラッセ 8